



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : **0 394 103 B1**

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
05.01.94 Bulletin 94/01

⑤① Int. Cl.⁵ : **C06B 35/00, C06D 5/06**

②① Numéro de dépôt : **90401004.8**

②② Date de dépôt : **12.04.90**

⑤④ Procédé de fabrication de charges de composition solide génératrice de gaz non toxiques et charges ainsi obtenues.

③⑦ Priorité : **17.04.89 FR 8905032**

⑦③ Titulaire : **S.N.C. LIVBAG**
Centre de Recherches du Bouchet, B.P. 22
F-91710 Vert Le Petit (FR)

④③ Date de publication de la demande :
24.10.90 Bulletin 90/43

⑦② Inventeur : **Perotto, Christian**
15 rue du Hameau
F-91610 Ballancourt (FR)

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
05.01.94 Bulletin 94/01

⑦④ Mandataire : **Pech, Bernard et al**
Sté nationale des poudres et explosifs 12,
quai Henri IV
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

⑧④ Etats contractants désignés :
DE

⑤⑥ Documents cités :
US-A- 3 741 585
US-A- 3 779 823
US-A- 4 734 141

EP 0 394 103 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention se rapporte aux générateurs pyrotechniques de gaz froids non toxiques. Plus précisément l'invention concerne un nouveau procédé de fabrication de charges pyrotechniques produisant des gaz froids non toxiques ainsi que les charges obtenues utilisables comme chargement dans un tel générateur de gaz, notamment dans un générateur de gaz destiné à déployer un coussin gonflable de sécurité mis en place dans les véhicules automobiles.

Il est connu d'assurer la protection contre les chocs des passagers d'un véhicule automobile grâce à des coussins qui se gonflent au moment du choc sous l'effet de gaz provenant d'un générateur pyrotechnique de gaz initié par un détecteur de choc. La génération des gaz se fait par combustion dans le dit générateur d'une composition solide génératrice de gaz qui sont refroidis et filtrés avant de pénétrer dans le dit coussin.

Pour assurer un fonctionnement satisfaisant du générateur de gaz, la composition solide qui se présente en général sous forme de pastilles ou de petits blocs, doit satisfaire à plusieurs impératifs :

- a) elle doit avoir une vitesse de combustion très élevée de manière à assurer le gonflement du coussin dans des durées de quelques dizaines de millisecondes, sans pour cela être explosive,
- b) elle doit générer des gaz dits "froids" de manière à ce que, après passage rapide dans le dispositif de refroidissement du générateur, ces gaz entrent dans le coussin à une température supportable par l'organisme du passager. On admet en général que ces gaz "froids" doivent avoir une température de combustion qui ne doit pas être supérieure à 500°C-600°C,
- c) elle doit générer des gaz non toxiques pour les passagers,
- d) enfin pour éviter tout risque inutile d'incendie, elle doit générer des gaz inertes.

Pour ces deux dernières raisons les compositions génératrices d'azote sont particulièrement recherchées. Parmi les compositions génératrices d'azote, les compositions solides à base d'azoture alcalin ou alcalino-terreux et de sulfures métalliques comme le sulfure de molybdène, éventuellement en présence de soufre, se sont avérées satisfaire particulièrement bien aux deux premières exigences à savoir la vitesse de combustion élevée et une température de combustion modérée. De telles compositions sont par exemple décrites dans les brevets US 3 741 585, 4 203 787, 4 547 235 et 4 734 141. Ces compositions donnent parfaitement satisfaction au niveau de la génération de gaz froids non toxiques mais présentent cependant l'inconvénient lorsqu'elles sont mises sous forme de chargements compacts de ne pas avoir de bonnes propriétés mécaniques. Or les chargements ainsi réalisés sont appelés à pouvoir se conserver pendant de nombreuses années dans un véhicule automobile soumis à de nombreuses sollicitations mécaniques sans être altérés.

La présente invention vise précisément à améliorer les propriétés mécaniques des chargements réalisés à partir des compositions mentionnées plus haut de manière à garantir une bonne conservation mécanique de ces chargements dans le temps une fois qu'ils sont soumis à des sollicitations mécaniques telles que des vibrations, des accélérations répétées, notamment lorsqu'ils sont disposés à l'intérieur d'un véhicule automobile.

L'invention concerne donc un procédé de fabrication de charges pour générateurs de gaz notamment destinés à la sécurité automobile à partir de compositions solides génératrices de gaz non toxiques dont les constituants comprennent au moins (i) un azoture alcalin ou alcalino-terreux, (ii) un sulfure métallique choisi dans le groupe constitué par le sulfure de molybdène ou les sulfures mixtes du molybdène, et (iii) du soufre, par mélange des dits constituants et mise en forme par compression, caractérisé en ce que, après mise en forme, les dites charges sont portées à une température au moins égale à 120°C pendant une durée au moins égale à 5 minutes.

Selon une première variante préférée de mise en oeuvre de l'invention les dites charges sont portées à une température comprise entre 120°C et 130°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 20 minutes.

Selon une seconde variante préférée de mise en oeuvre de l'invention les dites charges sont portées à une température comprise entre 120°C et 125°C pendant une durée comprise entre 10 minutes et 15 minutes.

Selon une autre variante préférée de mise en oeuvre de l'invention la teneur pondérale en soufre dans les dites compositions est comprise entre 2 % et 9 %.

L'invention concerne également, à titre de produits nouveaux, les charges de composition solide génératrice de gaz non toxiques obtenues par le procédé selon l'invention.

On donne ci-après une description détaillée de l'invention et de ses possibilités de mise en oeuvre.

L'invention concerne donc essentiellement un procédé de fabrication de chargements pour générateurs de gaz notamment destinés à la sécurité automobile. Il existe traditionnellement deux types de chargements pour les générateurs de gaz froids destinés à permettre le gonflement de coussins de sécurité pour véhicule automobile.

Le premier type comprend les chargements, généralement en forme de bloc cylindrique ou annulaire, placés à l'intérieur de la chambre de combustion du générateur de gaz. Dans ce cas le chargement peut être d'une

seule pièce ou en plusieurs pièces élémentaires dont la juxtaposition constitue le chargement.

Le second type comprend les chargements constitués par un empilement de pastilles à l'intérieur de la chambre de combustion du générateur de gaz.

5 Au sens de la présente invention on entend par l'expression "charges pour générateurs de gaz" les éléments constitutifs du chargement du générateur, qu'il s'agisse de pastilles, de pièces élémentaires permettant de constituer le bloc cylindrique ou annulaire ou du bloc lui-même s'il est en une seule pièce.

10 Ces charges sont obtenues par mélange en voie sèche ou en voie humide des constituants d'une composition solide génératrice de gaz non toxiques et par mise en forme du mélange ainsi constitué. Cette mise en forme est en général réalisée par compression. Il peut s'agir d'une compression à la presse dans le cas où la charge constitue un bloc ou une pièce élémentaire de bloc, ou d'une compression en pastilleuse lorsque la charge a la forme d'une pastille.

15 Les compositions solides génératrices de gaz froids non toxiques utilisables dans le cadre de la présente sont des compositions dont les constituants comprennent au moins : (i) un azoture de métal alcalin ou alcalino-terreux, (ii) un sulfure métallique choisi dans le groupe constitué par le sulfure de molybdène et les sulfures mixtes du molybdène, et (iii) du soufre.

Selon une réalisation préférée de l'invention la teneur pondérale en soufre dans la dite composition est comprise entre 2 % et 9 % du poids total de la dite composition.

Comme azoture on préférera dans le cadre de la présente invention l'azoture de sodium.

20 Comme sulfures mixtes du molybdène on peut avantageusement utiliser les sulfures mixtes de molybdène et de cuivre ou de fer et notamment ceux répondant à la formule $Mo_xM_yS_z$ dans laquelle :

Mo représente un atome de molybdène,

M représente un atome de fer ou de cuivre,

S représente un atome de soufre,

25 x représente un indice de valeur comprise entre 0,7 et 3,0,

y représente un indice de valeur comprise entre 1,0 et 5,0,

z représente un indice de valeur comprise entre 4,0 et 12,0.

30 A côté des constituants indiqués ci-dessus, dont la présence est obligatoire, les compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres additifs et notamment des nitrates minéraux comme le nitrate de potassium ou des oxydes comme les oxydes de fer, de cobalt, de nickel, de palladium ou de silicium. Ces additifs font alors partie de la composition et sont à prendre en compte dans le poids total de la composition lorsque l'on se réfère aux teneurs pondérales indiquées dans la présente demande.

35 Toutefois les compositions préférées dans le cadre de la présente invention sont les compositions constituées par un azoture de métal alcalin ou alcalino-terreux, par le sulfure de molybdène et par le soufre et particulièrement celles à base d'azoture de sodium, de sulfure de molybdène et de soufre. Parmi ces dernières compositions on préférera celles dans lesquelles la teneur pondérale en azoture de sodium est comprise entre 60 % et 82 %, la teneur pondérale en sulfure de molybdène entre 15 % et 35 % et la teneur pondérale en soufre entre 2 % et 9 %.

40 Comme il a été dit plus haut les charges pour générateurs de gaz sont en général obtenues par mélange des constituants des dites compositions dans un mélangeur à solides et par mise en forme par compression du dit mélange. La compression est en général effectuée à température ambiante sous une pression moyenne de 4 000 bar soit 400 MPa si la compression est effectuée à la presse et de 2 000 bar soit 200 MPa si la compression est effectuée en pastilleuse.

45 De manière caractéristique dans le cadre de la présente invention, après mise en forme les dites charges sont portées à une température au moins égale à 120°C pendant une durée au moins égale à 5 minutes. Le chauffage a lieu en atmosphère sèche, en général en étuve.

La demanderesse a par ailleurs observé que, pour les charges usuelles, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les dites charges sont portées à une température comprise entre 120°C et 130°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 20 minutes.

50 Préférentiellement les charges usuelles telles que pastilles ou pièces d'environ un centimètre d'épaisseur seront portées à une température comprise entre 120°C et 125°C pendant une durée comprise entre 10 et 15 minutes.

55 Après chauffage, les charges sont refroidies à l'air libre, à température ambiante. Dans ces conditions il a été découvert que les charges traitées par le procédé selon l'invention présentent, par rapport à des charges identiques qui n'ont pas subi le traitement thermique selon l'invention, une vitesse de combustion supérieure d'environ 20 % et des propriétés de résistance mécanique très supérieures pouvant être dans certains cas environ trois fois supérieures.

Bien que la demanderesse n'entende pas se limiter par des considérations d'ordre théorique, elle pense que le traitement selon l'invention permet une fusion et une recristallisation du soufre qui se met à jouer le rôle

d'un liant dans la charge, améliorant ainsi notablement sa tenue mécanique ainsi que sa vitesse de combustion.

Les charges obtenues par le procédé selon l'invention constituent ainsi des produits nouveaux qui permettent de réaliser des chargements pour générateurs de gaz froids. Ces générateurs de gaz froids peuvent convenir pour de nombreuses applications et en particulier comme générateurs de gaz froids destinés à la sécurité automobile. Les chargements selon l'invention présentent tous les avantages des chargements traditionnels du même type au point de vue de la vitesse de combustion et de la non toxicité des gaz mais présentent par rapport à ces derniers une tenue mécanique très supérieure.

Les chargements réalisés à partir des charges selon l'invention présentent ainsi une meilleure conservation mécanique dans le temps lorsqu'ils sont montés à l'intérieur d'un véhicule automobile ou plus généralement dans un support soumis à vibrations.

Les exemples qui suivent illustrent diverses possibilités de mise en oeuvre de l'invention sans en limiter la portée.

Exemples 1 à 3

On a réalisé par compression à température ambiante des cubes de un centimètre de côté à partir des trois compositions suivantes, dans lesquelles les pourcentages sont exprimés en poids :

	NaN ₃	MoS ₂	S	Densité
Exemple 1	70 %	26 %	4 %	1,99
Exemple 2	79 %	16 %	5 %	1,86
Exemple 3	80 %	16 %	2 %	1,85

Pour chaque exemple ces cubes ont été divisés en deux lots :

- lot A : aucun traitement complémentaire
- lot B : chauffage en étuve à 120°C pendant 10 minutes.

Après refroidissement des cubes du lot B on a comparé les vitesses de combustion et les propriétés mécaniques des cubes de chaque lot. Les vitesses de combustion ont été mesurées en bombe manométrique sous pression de 70 bar soit 7 MPa et les propriétés mécaniques en compression ont été mesurées avec un appareil de marque "INSTRON®" à 20°C, le piston de compression ayant une vitesse de 1 mm/mn.

Les résultats ont été les suivants :

	Vitesse de combustion	
Exemple 1	Lot A	28 mm/s
	Lot B	38 mm/s
Exemple 2	Lot A	28 mm/s
	Lot B	32 mm/s
Exemple 3	Lot A	25 mm/s
	Lot B	28 mm/s

		Résistance à la rupture	Module d'élasticité	élasticité
Ex 1	Lot A	4,3 MPa	119 MPa	3,70 %
	Lot B	12,4 MPa	299 MPa	4,60 %
Ex 2	Lot A	6,7 MPa	326 MPa	2,2 %
	Lot B	20,1 MPa	758 MPa	3,5 %
Ex 3	Lot A	11,4 MPa	460 MPa	2,6 %
	Lot B	18,8 MPa	646 MPa	3,8 %

On constate que les échantillons ayant subi le traitement thermique selon l'invention présentent par rapport aux échantillons ne l'ayant pas subi une vitesse de combustion améliorée et des propriétés mécaniques considérablement supérieures.

Exemples 4 à 10

On a fabriqué par pastillage des pastilles cylindriques à faces parallèles de diamètre 8 mm et d'épaisseur 3,4 mm à partir des sept compositions suivantes :

	NaN ₃	MoS ₂	S	Densité
Exemple 4	70 %	26 %	4 %	2,06
Exemple 5	74 %	21 %	5 %	1,98
Exemple 6	70 %	21,3 %	8,7 %	2,00
Exemple 7	69 %	28 %	3 %	2,07
Exemple 8	64,5 %	32,7 %	2,8 %	2,13
Exemple 9	69 %	23 %	8 %	2,01
Exemple 10	63,5 %	34,6 %	1,9 %	2,16

Les teneurs en azoture de sodium (NaN₃), en sulfure de molybdène (MoS₂) et en soufre (S) sont des teneurs pondérales.

Pour chaque exemple les pastilles ont été divisées en deux lots, un lot ne subissant pas de traitement thermique, un autre lot subissant un chauffage à 120°C pendant 10 minutes.

Les résistances à la rupture ont été mesurées sur un appareil de marque "ERWEKA®" pour les pastilles des différents lots. Les résultats ont été les suivants :

	sans traitement thermique	avec traitement thermique
Exemple 4	1,9 kgf	> 14 kgf
Exemple 5	4,6 kgf	> 14 kgf
Exemple 6	4,2 kgf	> 14 kgf
Exemple 7	3,7 kgf	= 14 kgf
Exemple 8	1,7 kgf	10 kgf
Exemple 9	2,6 kgf	> 14 kgf
Exemple 10	1,9 kgf	7 kgf

Ces exemples confirment l'amélioration spectaculaire des propriétés mécaniques des pastilles ayant subi le traitement thermique selon l'invention.

Exemple 11

Avec une composition analogue à celle de l'exemple 4 on a fabriqué par pastillages des pastilles cylindriques à faces parallèles de diamètre 6,26 mm, d'épaisseur 2,0 mm et de densité 2,0.

Ces pastilles ont été divisées en deux lots, un lot ne subissant pas de traitement thermique, un autre lot subissant un chauffage à 120°C pendant 10 minutes.

Pour chaque lot de pastilles on a mesuré la vitesse de combustion en bombe manométrique sous pression de 70 bar soit 7MPa ainsi que la résistance à la rupture dans les mêmes conditions que celles des exemples 4 à 10.

Les résultats ont été les suivants :

	sans traitement thermique	avec traitement thermique
vitesse de combustion	11,0 mm/s	13,0 mm/s
résistance à la rupture	1,3 kgf	8,0 kgf

Les exemples 4 à 11 confirment, pour la géométrie en pastilles, l'amélioration des résultats observés pour

la géométrie en cubes dans les exemples 1 à 3.

Revendications

1. Procédé de fabrication de charges pour générateurs de gaz à partir de compositions solides génératrices de gaz non toxiques dont les constituants comprennent au moins (i) un azoture alcalin ou alcalino-terreux, (ii) un sulfure métallique choisi dans le groupe constitué par le sulfure de molybdène ou les sulfures mixtes du molybdène, et (iii) du soufre, par mélange des dits constituants et mise en forme par compression, caractérisé en ce que, après mise en forme, les dites charges sont portées à une température au moins égale à 120°C pendant une durée au moins égale à 5 minutes.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les dites charges sont portées à une température comprise entre 120°C et 130°C.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les dites charges sont portées à une température comprise entre 120°C et 130°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 20 minutes.
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les dites charges sont chauffées à une température comprise entre 120°C et 125°C pendant une durée comprise entre 10 minutes et 15 minutes.
5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la teneur pondérale en soufre dans la dite composition est comprise entre 2 % et 9 %.
6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les dits sulfures mixtes du molybdène correspondent à la formule $Mo_xM_yS_z$ dans laquelle :
Mo représente le molybdène
M représente le cuivre ou le fer
S représente le soufre
x a une valeur comprise entre 0,7 et 3,0
y a une valeur comprise entre 1,0 et 5,0
z a une valeur comprise entre 4,0 et 12,0.
7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les dites compositions solides sont constituées par un azoture alcalin ou alcalino-terreux, du sulfure de molybdène et du soufre.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que les dites compositions solides sont constituées par de l'azoture de sodium, du sulfure de molybdène et du soufre.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la teneur pondérale en azoture de sodium est comprise entre 60 % et 82 %, la teneur pondérale en sulfure de molybdène entre 15 % et 35 %, la teneur pondérale en soufre entre 2 % et 9 %.
10. Charges de composition solide génératrice de gaz non toxiques obtenues par la procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ladungen für Gaserzeuger aus festen, ungiftigen, gaserzeugenden Zusammensetzungen, deren Bestandteile wenigstens (i) ein Alkali- oder Erdalkalinitrat, (ii) ein Metallsulfid, das aus der aus dem Molybdänsulfid oder den Mischsulfiden des Molybdäns gebildeten Gruppe gewählt wird, und (iii) Schwefel aufweisen, durch Vermischen dieser Bestandteile und Formgebung durch Kompression, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Formgebung die Ladungen auf eine Temperatur von wenigstens 120 °C während einer Dauer von wenigstens 5 Minuten gebracht werden.
2. Verfahren nach dem Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
daß die Ladungen auf eine Temperatur im Bereich von 120 °C bis 130 °C gebracht werden.

3. Verfahren nach dem Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ladungen auf eine Temperatur im Bereich von 120 °C bis 130 °C während einer Dauer von 5 Minuten bis 20 Minuten gebracht werden.
4. Verfahren nach dem Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ladungen auf eine Temperatur im Bereich von 120 °C bis 125 °C während einer Dauer von 10 Minuten bis 15 Minuten gebracht werden.
5. Verfahren nach dem Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gewichtsgehalt an Schwefel dieser Zusammensetzung im Bereich von 2 % bis 9 % ist.
6. Verfahren nach dem Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Mischsulfide des Molybdäns der Formel $Mo_xM_yS_z$ entsprechen, in der:
Mo das Molybdän bedeutet
M das Kupfer oder Eisen bedeutet
S den Schwefel bedeutet
x einen Wert im Bereich von 0,7 bis 3,0 hat
y einen Wert im Bereich von 1,0 bis 5,0 hat
z einen Wert im Bereich von 4,0 bis 12,0 hat.
7. Verfahren nach dem Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die festen Zusammensetzungen aus einem Alkali- oder Erdalkalinitrat, dem Molybdänsulfid und dem Schwefel bestehen.
8. Verfahren nach dem Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die festen Zusammensetzungen aus Natriumnitrat, dem Molybdänsulfid und dem Schwefel bestehen.
9. Verfahren nach dem Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gewichtsgehalt an Natriumnitrat im Bereich von 60 % bis 82 %, der Gewichtsgehalt an Molybdänsulfid im Bereich von 15 % bis 35 %, der Gewichtsgehalt an Schwefel im Bereich von 2 % bis 9 % liegen.
10. Ladungen fester, ungiftiger, gaserzeugender Zusammensetzung, die nach dem Verfahren gemäß irgend-einem der Ansprüche 1 bis 9 erhalten wurden.

Claims

1. Method for manufacturing charges for gas generators from solid compositions which generate non-toxic gases, the constituents of which comprise at least (i) an alkali metal or alkaline earth metal nitride, (ii) a metal sulphide chosen from the group consisting of molybdenum sulphide or mixed sulphides of molybdenum, and (iii) sulphur, by mixing the said constituents and shaping by compression, characterized in that, after shaping, the said charges are raised to a temperature at least equal to 120°C for a time at least equal to 5 minutes.
2. Method according to Claim 1, characterized in that the said charges are raised to a temperature of between 120°C and 130°C.
3. Method according to Claim 1, characterized in that the said charges are raised to a temperature of be-

tween 120°C and 130°C for a time of between 5 minutes and 20 minutes.

4. Method according to Claim 1, characterized in that the said charges are heated to a temperature of between 120°C and 125°C for a time of between 10 minutes and 15 minutes.

5. Method according to Claim 1, characterized in that the sulphur content by weight in the said composition lies between 2% and 9%.

6. Method according to Claim 1, characterized in that the said mixed sulphides of molybdenum correspond to the formula $Mo_xM_yS_z$, in which:

Mo represents molybdenum
M represents copper or iron
S represents sulphur
x has a value lying between 0.7 and 3.0
y has a value lying between 1.0 and 5.0
z has a value lying between 4.0 and 12.0.

7. Method according to Claim 1, characterized in that the said solid compositions consist of an alkali metal or alkaline earth metal nitride, molybdenum sulphide and sulphur.

8. Method according to Claim 7, characterized in that the said solid compositions consist of sodium nitride, molybdenum sulphide and sulphur.

9. Method according to Claim 8, characterized in that the sodium nitride content by weight lies between 60% and 82%, the molybdenum sulphide content by weight between 15% and 35%, and the sulphur content by weight between 2% and 9%.

10. Charges of solid composition which generate non-toxic gases, obtained by the method according to any one of Claims 1 to 9.